

SILYL TERMINATED POLYMERS

Patent number: WO9009403
Publication date: 1990-08-23
Inventor: LONG TIMOTHY EDWARD (US); TURNER SAM RICHARD (US)
Applicant: EASTMAN KODAK CO (US)
Classification:
 - international: C08C19/44; C08F8/42; C08F297/02; C08G81/02
 - european: C08C19/44; C08F8/42
Application number: WO1990US00760 19900213
Priority number(s): US19890311555 19890216

Also published as:

EP0426774 (A)

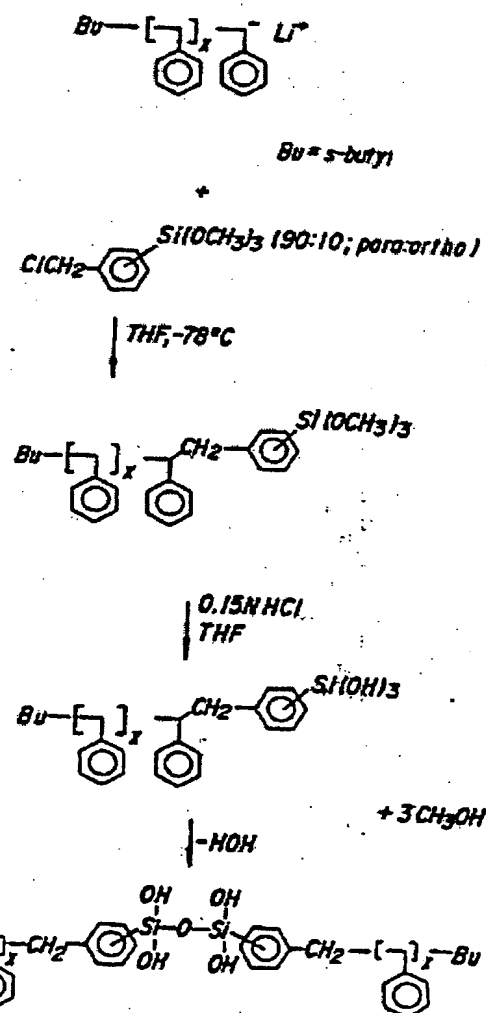
Cited documents:

EP0067468
US3880954

Report a data error here

Abstract of WO9009403

Alkoxysilyl terminated polymers are prepared with narrow molecular weight distributions, predictable molecular weights, and high functionality. The functionality is controlled by employing either a monofunctional ($f=1$) or difunctional ($f=2$) initiator. The endcapped materials can be condensed under acidic conditions. Monofunctional polymers are soluble after condensation and amenable to SEC and ^{29}Si NMR analysis. On the other hand, difunctional condensates can be insoluble in common organic solvents. Monofunctional products exhibit extraordinary condensation behavior. The narrow molecular weight distribution of the precursors is preserved after condensation, and the extent of growth is a function of the method of preparation. The monofunctionalized products can serve as stable precursors for the preparation of soluble, branched polymers.



BEST AVAILABLE COPY

⑪ 公表特許公報(A)

平3-504026

⑬ 公表 平成3年(1991)9月5日

⑭ Int. Cl.⁴
C 08 F 8/42
297/02

識別記号
MHU
MRD

庁内整理番号
8016-4J
7142-4J

審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全13頁)

⑮ 発明の名称 シリル末端化ポリマー

⑯ 特 願 平2-503555

⑰ 出 願 平2(1990)2月13日

⑱ 翻訳文提出日 平2(1990)10月15日

⑲ 国際出願 PCT/US90/00760

⑳ 国際公開番号 WO90/09403

㉑ 国際公開日 平2(1990)8月23日

優先権主張 ㉒ 1989年2月16日 ㉓ 米国(US) ㉔ 311,555

⑳ 発 明 者 ロング, テイモシー エドワード アメリカ合衆国, ニューヨーク 14616, ロチェスター, ローズク
ロフト ドライブ 29

㉑ 発 明 者 ターナー, サム リチャード アメリカ合衆国, ニューヨーク 14534, ビッツフォード, ウッド
ストーン ライズ 4

㉒ 出 願 人 イーストマン コダック カン アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650, ロチェスター, ステイト
パニー ストリート 343

㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

㉔ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許), US

請 求 の 範 囲

1. 狭い分子量分布を有するポリマーの製造方法であって、前記方法が、

(i) 金属末端化リビングアニオン性ポリマーを、各アルコキシ基が1〜約4個の炭素原子を有するハロトリアルコキシシランと反応させて、トリアルコキシシリル基で末端キャッピングされたポリマーを形成し、ここで前記工程は前記金属末端化ポリマーにとって不活性な有機溶媒の存在下で行われるものであり、

(ii) 酸性又は塩基性触媒の触媒量、及び不活性有機溶媒の存在下で、水を、このようにして製造されたトリアルコキシシリル末端化ポリマーと接触させることにより、前記トリアルコキシシリル末端化ポリマーを加水分解/縮合反応に付し、

(iii) このようにして製造された前駆体生成物を、縮合ポリマーを生成するのに十分な温度で及び十分な時間加熱することを含んでなる方法。

2. 工程(i)が約周囲温度で行われる請求項1記載の方法。

3. 工程(ii)が約周囲温度で行われる請求項1記載の方法。

4. 工程(iii)が約周囲温度で行われる請求項2記載の方法。

5. 狭い分子量分布を有するポリマーの製造方法であって、

前記方法が、

(a) 金属末端化リビングアニオン性ポリマーを珪素含有末端キャッピング剤と反応させて末端キャッピング化された機能化ポリマーを生成し、

(i) 前記金属末端化リビングアニオン性ポリマーが各式P-M及びM-P-M(式中、Mは第I。族又は第II。族金属であり、Pは約18個までの炭素原子を有する共役ジエン又はビニル置換アレンのリビングポリマーのアニオンである)を有する一機能性及び二機能性ポリマーから選択されるものであり、かつ

(ii) 前記珪素含有末端キャッピング剤が式X-E_a-(CH₂)_n-Si(OR)₃(式中、Xはフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物から選択されるハロゲン基であり、Eはベンジル基又は約12個までの炭素原子を有する置換ベンジル基であって、前記ハロゲン基が前記ベンジル基又は置換ベンジル基中のアルファ炭素原子に結合するようになっており、Rは約4個までの炭素原子のアルキル基であり、nは0〜4に等しい整数であり、aは0又は1と等しい)を有するものであり、

(b) 前記機能性ポリマーを、触媒量の酸又は塩基及び不活性有機溶媒の存在下で水と接触させることにより、前記機能性ポリマーを加水分解/縮合反応に付してポリマー前駆体を生成し、

(c) 前記ポリマー前駆体を、T、珪素のT、珪素に対する比が2:1又はそれ以下である縮合ポリマーを生成するの

に十分な温度で及び十分な時間加熱することを含んでなる方法。

6. 前記工程 (b) の溶媒/ポリマー前駆体生成物を周囲条件下で乾燥して前記前駆体のフィルムを形成し、次いで前記フィルムを用いて工程 (c) を行う請求項5記載の方法。

7. 各Rがメトキシである請求項6記載の方法。

8. 前記末端キャッピング剤がp- (クロロメチルフェニル) トリメトキシシランである請求項7記載の方法。

9. 工程 (c) が約60℃～約120℃の温度で約2時間～約5日間行われる請求項5記載の方法。

10. 狭い分子量分布を有する縮合ポリマーの製造方法であって、前記方法が、

(a) トリ (低級アルキル) シリル基で末端化されたリビングアニオン性ポリマーを水と、酸性又は塩基性触媒及び前記末端化ポリマーにとっての有機溶媒の存在下で接触させることにより、前記末端化ポリマーを加水分解/縮合反応に付し、

(b) このようにして製造された溶媒/前駆体混合物を、前記前駆体の分子量の約4倍の分子量を有する縮合生成物を製造するのに十分な緩やかな温度でかつ十分な時間加熱することを含んでなる方法。

11. 前記リビングポリマーが実質的に共役ジエンから生成される繰り返し単位からなる請求項10記載の方法。

12. 前記リビングポリマーがポリイソブレンである請求項11記載の方法。

式中、Eはベンジル又は12個までの炭素原子を有する低級アルキル置換ベンジル基であり、Pは、ビニル芳香族基又はジエン基が約18個までの炭素原子を有する、ポリ (ビニル芳香族) 又はポリ (ジエン) であり、R'は、リビングポリマー前駆体の製造に用いられる金属活性剤から誘導される低級アルキル (1～4個の炭素原子) 又はアリール基 (10～14個の炭素原子) であり、nは1～4の値を有する整数、aはゼロ又は1に等しく、TはH、R又は前記項の別の珪素から選択される、

を有する溶解性ポリマーであり、この酸素ブリッジを介して1個の他の珪素原子に結合している珪素原子 (T、珪素) の数の、酸素ブリッジを介して2個の他の珪素原子に結合している珪素原子 (T、珪素) の数に対する比が2:1又はそれ以下であるようになっており、かつ、前記ポリマーのMWDが約1.15～約1.70の範囲内であるポリマー。

19. Pが、約500～約1,000,000の分子量を有するポリ (ビニル芳香族) 部分及びポリ (ジエン) 部分から選択される請求項18記載の項。

20. Pがポリ (ビニル芳香族) である請求項19記載のポリマー。

21. Pがポリ (スチレン) である請求項20記載のポリマー。

13. 前記リビングポリマーがポリスチレンである請求項10記載の方法。

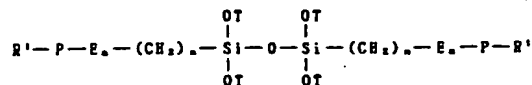
14. 前記末端基がトリ (エトキシ) シリル基である請求項10記載の方法。

15. 前記末端基がo又はp- (クロロメチルフェニル) トリメトキシシリル基である請求項10記載の方法。

16. 工程 (a) において用いられる前記溶媒が、エーテル類及び約110℃までの標準沸点を有する炭化水素類からなる群から選択される請求項1記載の方法。

17. 約1.15～約1.70の範囲内のMWDを有するポリマーであって、前記ポリマーが、珪素含有機能基で末端キャッピングされた一機能性基及び二機能性基から選択され、前記基は二価でありかつ一方の結合価を介して前記項の末端と結合し、他の結合価を介して珪素原子に結合しており、この珪素原子は3個の酸素原子と結合しており、前記酸素原子の各々は水素基、低級アルキル基及び前記項中の別の珪素 (Si) から選択される部分に結合しており、ここで酸素ブリッジを介して2個の他の珪素原子に結合している珪素原子の数に対する、酸素ブリッジを介して1個の他の珪素原子に結合している珪素原子の数の比が2:1又はそれ以下であるようになっているポリマー。

18. 式:



明 細 書

シリル末端化ポリマー

技術的分野

本発明は、珪素含有基で末端化されていて、その後縮合反応により一緒に連結されるアニオン性リビングポリマーに関する。この縮合生成物は狭い分子量分布を有する。開示された方法による工程の程度もしくは範囲が、本発明により提供される縮合ポリマーの大きさ及び構造特性を決定する。

発明の背景

リチウム末端化ポリマーが、ポリマー中のLi-C結合と反応することができる多機能性活性部位を有する化合物と反応することができることは知られている。当該技術分野においては、このような反応は線状のラジカルポリマーを製造するのに使用される。このようなポリマーにとって、多機能性カップリング剤は得られる構造の核となる。この核からポリマー枝が発する。

シラン、シロキサン及びある種の珪素系カップリング剤が当該技術分野において用いられてきた。一般に、従来技術のプロセスは多工程操作及び/又はカップリング剤の反応性部位のすべて又は実質的にすべてがカップリング反応に確実に関与するように過剰のリチウム-末端化ポリマーを使用することを含んでなる。

多工程製造プロセスは冗長で時間がかかりしかも比較的费用がかかる。更に、過剰物を得られた生成物から除去しなければならない。過剰の反応体を生成物から分離させるのに抽出又は同様の技法を用いることが多い。かかる分離技法は費用がかかる。この分野の先行技術を簡潔に検討したものとしては、米国特許第 4,185,042号が参考される。

米国特許第 4,618,650号もまた参考される。他の先行技術とは対照的に、この特許は、スターポリマー(star polymer)生成がおこなうためには SiCl₄、及びリチウム末端化ポリマーとの間に化学量論的に完全な関係を用いることが必要であることを教示している。この特許はもし化学量論より多い SiCl₄を用いると、PSiCl₃が生成し(P-リビングポリマー)そしてこれらの-SiCl₃末端化鎖は互いに反応しないで架橋するようになることを教示している。化学量論的に完全な反応体比を達成することは、特に工業的スケールの場合には非常に困難である。

米国特許第 4,618,650号はまたテトラクロロシラン(過剰に)を用いてトリクロロシリル末端化ポリマーを生成する、“リビング”ポリマーカルバニオンの末端化について開示している。第2工程において、三級アルコール、例えば、tert-ブタノールは反応してトリブトキシシリル末端化中間体を生成する。最終的に、この末端キャッピングされた(endcapped)中間体を 100℃で16時間あまり加熱して枝状ポリマーを得る。これらの生成物は、理論的に無限数のポリマー鎖を含有することができる巨大なポリマー網状構造でありうる。

(iii) このようにして製造された前駆体生成物を、縮合ポリマーを生成するのに十分な温度で及び十分な時間加熱することを含んでなる。

本発明の他の実施態様によれば、約1.15~約1.70の範囲内のMWDを有するポリマーが提供され、前記ポリマーは、珪素含有機能基(functionalizing group)で末端キャッピングされた一機能性及び二機能性鎖から選択されるものであり、前記機能基は二価でありかつ一方の結合価を介して前記鎖の末端に結合し、他方の結合価を介して珪素原子に結合しており、この珪素原子は3個の酸素原子と結合し、前記酸素原子の各々は水素基、低級アルキル基及び他の前記末端キャッピングされた鎖中の他の珪素原子から選択される部分に結合しており、ここで、酸素ブリッジを介して1個の他の珪素原子に結合している珪素原子数の、酸素ブリッジを介して2個の他の珪素原子に結合している珪素原子数の比が2:1又はそれ以下となるようになっている。

先行技術とは対照的に、本発明のポリマーは単に表面処理化無機物質ではない。更に、本発明材料は分子量分布(MWD)が狭い、明確に規定された星形ポリマーである。これらのポリマーは米国特許第 4,618,650号の網状体とは完全に異なる溶解度特性を有する。更に、狭い分子量分布及びそこからポリマーアームが放射状に延びている核により先行技術の材料と本発明のポリマーとは完全に区別されるものである。

本発明方法は、良好なカップリング効率を達成するために、先行技術において用いられる操作を必要としない。従って、

(第2カラム、第26~28行参照)。

シラン側基を有するポリスチレンをシリカ上にグラフトすることができるとも又当該技術分野において公知である；Laible等、*Advances in Colloid and Interface Science* 13, (1980) 65-99。この生成物は表面改質シリカである。

スターポリマー形成のための、先行技術方法の複雑さを Fetters 等が具体的に説明している；*Macromolecules* 1980, 13, 191-193。18アームのスターポリマーを製造するために、先ず第一に18個の珪素原子を有する連結剤を調製し、次に長時間重合を行った。分子量分布の狭い、明確に規定された(well-defined)星形ポリマーを生成する、複雑でない方法が提供されれば望ましいであろう。

本発明の一実施態様によれば、分子量分布が狭いポリマーの製造方法が提供され、前記方法は：

(i) 金属末端化リビングアニオン性ポリマーを、各アルコキシ基が1~約4個の炭素原子を有するハロトリアルコキシシランと反応させて、トリアルコキシシリル基で末端キャッピングされたポリマーを形成し、ここで前記工程は前記金属末端化ポリマーにとって不活性な有機溶媒の存在下で行われるものであり、

(ii) 酸性又は塩基性触媒の触媒量、及び不活性有機溶媒の存在下で、水を、このようにして製造されたトリアルコキシシリル末端化ポリマーと接触させることにより、前記トリアルコキシシリル末端化ポリマーを加水分解/縮合反応に付し、

本発明方法は、従来の作業者が頼りとしていた費用のかかる、前述の工程を必要としない。

更に、本発明方法は、1分子当たり別個(discrete)の数のポリマー鎖を有する明確に規定された星形ポリマーの生成のための、よく制御された、容易な方法を含んでなる。鎖の数は大きいこともある。多分枝化スターポリマーを調製するために、多数の連結部位を有する複雑な連結基を調製する必要がある。従って、この点だけでも、本発明方法は先行技術に対して有意の改良を提供する。

要約すれば、本発明は、反応体の化学量論に左右されない、スターポリマー調製用の効率のよい溶液縮合方法を提供する。本方法は、-SiCl₃カップリング化学と比較すると、極めて容易な一工程機能化を含んでなる。星形生成物の分子量が、スターポリマーの形状を制御又は実質的に制御する。この生成物は安定で単離可能でありかつ溶解可能であり、そして無機性部分及び有機性部分を有する。スターポリマーの無機性コア又は核は親水性特性を有しかつ水素結合中に入ることができる。

スターポリマーの複雑性及び分子量は加熱温度及び加熱時間の長さに依存する。従って、4、6、10、20、30又はそれ以上のアームを有するスターポリマーを容易に調製することができる；しかしながら中間の分子量の単離可能スターポリマーに達するまでの途中でこの反応を停止することができる。

多数のアーム、例えば約20個のアームを有するスターポリマーを本発明方法のような簡易な技法で調製する能力は、本

方法の有用性及びその特許性が高度であることを示すものである。

同等の分子量の線状ポリマーと比較して、スターポリマーは一般に低い粘度を有する。従って、本発明のスターポリマーは、高分子量及び低粘度の組合せを有することが望ましい場合の用途に用いることができる。例えば、流動学的制御のための高固体含有コーティングに用いることができる。更に、本発明の生成物は機能性 SiO_2 粒子を有するので塗料及びコーティングの用途に用いることができる。更に、それらは SiO_2 又は同様の金属酸化物粒子を分散させることが望ましい他の用途に用いることができる。例えば、制御可能な屈折率を有するコーティングを提供するために用いることができる。本発明のポリマーは熱溶融接着剤に用いることができる。

機能価、すなわち、本発明の星形ポリマー中のアーム数は2から20、30又はそれ以上までの範囲を変動することができる。本発明の代表的な連結化生成物は前記前駆体の分子量の約4倍の分子量を有する。前駆体と比較してより高い分子量を有する生成物は前駆体をより高温で及び/又はより長時間加熱することにより製造することができる。

用いられる温度は周囲温度又は周囲温度より僅かに高い温度から約120℃又はそれ以上、好ましくは約30℃〜約120℃であってよい。この範囲より幾分はずれた温度も用いることができる。反応時間は約3時間〜約2週間であってよい。このプロセスは周囲圧力で良好に進行するが、より高圧及びより低圧を用いることができる。

に満足できるようには説明ができず、全く予想しないことであった。

上記したように、本発明の溶解性生成物はポリマー当り別個の数の鎖を有する明確に規定された星形ポリマーを含んでなる。本発明の不溶性生成物(二機能性リビングポリマーから製造される)もまたこれらの特性を有し、そして又上に検討した溶解性ポリマーと同様に狭い分子量分布を有すると信じられている。

本発明の溶解性縮合ポリマーは、それらを基板、例えば、ガラス、プラスチック又は金属に塗布することにより保護フィルム及びコーティングを製造するのに用いることができる。ポリマー中にすでに存在する、又はポリマーを基板に塗布した後にアルコキシ基を溶分と反応させることにより生成される Si-OH 基はガラス及び他の材料によく接着し、それにより保護コーティング又はフィルムの形成を助ける。

本発明の不溶性ポリマーは適切なマトリックス中に包含させるか及び基板表面に塗布することができる。また、二機能性前駆体、水及び酸触媒の溶液を処理されるべき基板に塗布することができる。過剰の水及び溶媒を除去するために乾燥した後、表面付着物を加熱して基板表面上に保護コーティングを形成することができる。

図面についての記載

第1図は本発明方法を具体的に説明するものである。本方法においては、“リビング”ポリスチレンリチウム(sec-

上に示したように、本発明は新規組成材料、すなわち、出発原料として一機能性(unifunctional)リビングポリマーか又は二機能性(difunctional)リビングポリマーを用いて、上記方法により製造されたポリマー生成物を提供する。

シランで末端キャッピングされた一機能性ポリマーから製造される縮合生成物が好ましい。それらはいくつかの普通の溶媒に溶解可能であり、従って、シランで末端キャッピングされた、アルファ、オメガ二機能性リビングポリマーから製造された類似の不溶性ポリマーより、取り扱い及び特性決定が容易である。

本発明方法による末端キャッピングされた一機能性リビングポリマーから製造される可溶性ポリマーは狭い分子量分布を有することが特徴である。

この溶解性縮合生成物については、重量平均分子量(M_w)の数平均分子量(M_n)に対する比は次の関係式により示されるように、約1.15〜約1.70の範囲内の値に等しい。

$$MWD = \frac{M_w}{M_n} \sim 1.15 - 1.70$$

本発明の溶解性縮合物は従ってポアソン(ガウスとは反対に)分子量分布により特徴付けられる。好ましい実施態様においては、MWDは約1.20〜約1.50の範囲内である。

そこから本発明の縮合生成物が製造される出発原料(すなわちリビングポリマー)は、アニオン性重合により製造されるポリマー物質の特徴であるように、狭い分子量分布を有する。対照的に、本発明の縮合生成物の狭い分子量分布は十分

ブチルリチウムを用いて開始されるリビングアニオン性重合により製造される)は末端キャッピング剤と反応する。この末端キャッピング剤は90重量%のp-(クロロメチルフェニル)トリメトキシシラン及び10%のo-(クロロメチルフェニル)トリメトキシシランである。この末端キャッピング反応はテトラヒドロフラン(THF)中で-78℃で行われる。副生成物(示されていない)は塩化リチウムである。

図示されているように、末端キャッピングされたポリマーは触媒量のHClの存在下で次に加水分解され、次いで縮合して $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ブリッジを有する生成物を生成する。

縮合生成物中の両珪素原子を“T₁”珪素と名付けるが、これは各原子が1個の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合に関与しているに過ぎないからである。

図示されていないが、縮合生成物は、緩やかに加熱すると更に縮合して、“T₂”又は“T₃”珪素原子、すなわち、酸素連結を介して2〜3個の他の珪素原子と結合している珪素原子を1個又はそれ以上有する構造を形成する。T₁又はT₂珪素を1個又はそれ以上含有する生成物は以下に検討する。

本発明にとっては、すべてのアルコキシ基(図中のメトキシ基)が加水分解される必要はない。換言すれば、いくつかのアルコキシ基及びいくつかの水酸基が存在してよい。

図示した方法において出発原料として用いられるポリスチレンリビングポリマーは一機能性ポリマーであり、すなわち1個の金属カチオンを有する。二機能性リビングポリマー、

すなわち、一般式 $M-P-M$ (式中、“M”は1価の金属カチオン及び“P”は二機能性リビングポリマー)を有するものもまた本発明に従って反応することができる。以下に更に十分に検討するように、二機能性縮合生成物はTHFのような溶媒に不溶性であるが、一機能性ポリマーは溶解性のままである。

第3図は、本発明の、約3000g/モルの一機能性化ポリスチレン前駆体(実線)及び対応する縮合生成物のゲル透過クロマトグラフィ(分子量の対数に対するポリマー濃度のプロット)である。縮合生成物は本明細書中に記載されているように製造されそしてそれから製造されるフィルムに75℃で3時間熱処理を施した。生成物の分子量は前駆体分子量の約4倍である。加えるに、この縮合生成物の狭い分子量分布は明確に規定されたスターポリマーの生成を示唆するものである。

第2図は、第3図に示した縮合生成物の ^{29}Si NMRスペクトルである。化学シフトは60%のT、珪素(約-68ppm)及び40%のT、(約-59ppm)珪素の生成と一致する。T、珪素の濃度は線分(a)及び線分(b)間の距離を線分(a)及び線分(c)間の全距離で割ったものに相当する。同様に、T、珪素の濃度は線分(b)及び線分(c)間の距離を線分(a)及び線分(c)間の距離で割った比により決定される。一般に、加水分解及び縮合後には2%未満の(非反応前駆体)が存在する。

る)を有する一機能性及び二機能性ポリマーから選択されるものであり、かつ

(ii) 前記珪素含有末端キャッピング剤が式 $\text{Y-E}-(\text{CH}_2)_a-\text{Si}(\text{OR})_3$ (式中、Xはフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物から選択されるハロゲン基であり、Eはベンジル基又は約12個までの炭素原子を有する置換ベンジル基であって、前記ハロゲン基が前記ベンジル基又は置換ベンジル基中のアルファ炭素原子に結合するようになっており、Rは約4個までの炭素原子のアルキル基であり、aは0又は1と等しく、そしてnは0~4に等しい整数である)を有するものであり;

(b) 前記末端キャッピング化ポリマーを、触媒量の酸又は塩基及び不活性有機溶媒の存在下で水と接触させることにより、前記末端キャッピング化ポリマーを加水分解/縮合反応に付してポリマー前駆体を生成し;

(c) 前記ポリマー前駆体を、T、珪素のT、珪素に対する比が2:1又はそれ以下である縮合ポリマーを生成するのに十分な温度で及び十分な時間加熱することを含んでなる方法を提供する。

本発明ポリマーは、上に定義したMWDが約1.15~約1.70の範囲内の値に等しい、狭い分子量分布を有する。それらは、アニオン重合によりジエン及び/又はビニル置換芳香族から製造されるリビングポリマーから誘導される一機能性又は二機能性ポリマー類を含んでなる。

好ましい実施態様において、本発明は約1.15~約1.70の範

本発明を実施するためのベストモード

本発明は狭い分子量分布を有するポリマーの製造方法を提供し、前記方法は、

(1) 金属末端化アニオン性リビングポリマーを、各アルコキシ基が1~約4個の炭素原子を有するハロトリアルコキシシランと反応させて、トリアルコキシシリル基で末端キャッピングされたポリマーを形成し、ここで前記工程は前記金属末端化ポリマーにとって不活性な有機溶媒の存在下で行われるものであり;

(2) 酸性又は塩基性触媒の触媒量、及び不活性有機溶媒の存在下で、水を、このようにして製造されたトリアルコキシシリル末端化ポリマーと接触させることにより、前記トリアルコキシシリル末端化ポリマーを加水分解/縮合反応に付し、そして

(3) このようにして製造された前駆体生成物を、縮合ポリマーを生成するのに十分な温度で及び十分な時間加熱することを含んでなる。

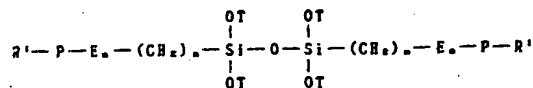
好ましい実施態様においては、本発明は、

(a) 金属末端化リビングアニオン性ポリマーを珪素含有末端キャッピング剤と反応させて末端キャッピング化された機能化ポリマーを生成し;

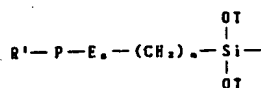
(i) 前記金属末端化リビングポリマーが各式 $P-M$ 及び $M-P-M$ (式中、Mは第IA族又は第IIA族金属であり、Pは約18個までの炭素原子を有する共役ジエン又はビニル置換アレンのリビングポリマーのアニオンであ

図内のMWDを有するポリマーを含んでなり、前記ポリマーは珪素含有機能基で末端キャッピングされた一機能性及び二機能性類から選択され、前記機能性基は二価でありかつ一方の結合価を介して前記類の末端と結合し、他の結合価を介して珪素原子に結合しており、この珪素原子は3個の炭素原子と結合しており、前記炭素原子の各々は水素基、低級アルキル基及び前記類中の別の珪素(Si)から選択される部分に結合しており、酸素ブリッジを介して2個の他の珪素原子に結合している珪素原子の数に対する、酸素ブリッジを介して1個の他の珪素原子に結合している珪素原子の数の比が2:1又はそれ以下であるようになっている。

高度に好ましい実施態様においては、本発明ポリマーは、式:



式中、Eはベンジル基又は12個までの炭素原子を有する低級アルキル置換ベンジル基であり、Pは、類中の個々のビニル芳香族基又はジエン基が約18個までの炭素原子を有する、ポリ(ビニル芳香族)又はポリ(ジエン)類であり、R'は、リビングポリマー前駆体の製造に用いられる金属活性剤から誘導される低級アルキル(1~4個の炭素原子)又はアリール基(10~14個の炭素原子)であり、nは0~4の値を有する整数、aはゼロ又は1に等しく、Tは水素基、約1~約4個の炭素原子を有するアルキル基又は式:



を有する類Cから選択され、酸素ブリッジを介して1個の他の珪素原子に結合している珪素原子(T、珪素)の数の、酸素ブリッジを介して2個の他の珪素原子に結合している珪素原子(T、珪素)の数に対する比が2:1又はそれ以下であるようになっている、

を有する溶解性物質である。

場合により、本発明ポリマーはT、珪素原子を有してもよい。本発明の溶解性ポリマーにおいては、珪素原子の総数と比較した、T、珪素原子の相対数は極めて低い。

次の関係式においては、 Si_{T_1} 、 Si_{T_2} 及び Si_{T_3} はそれぞれT、珪素原子、T、珪素原子及びT、珪素原子の数である。

$$N\% = 100 \times \frac{\text{Si}_{T_3}}{[\text{Si}_{T_1} + \text{Si}_{T_2} + \text{Si}_{T_3}]}$$

本発明の好ましい生成物については、Nは一般に約0.0~約15%の値を有する。

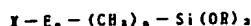
本発明において出発原料として用いられる金属末端化ポリマーは式 $\text{P}-\text{M}$ 又は $\text{M}-\text{P}-\text{M}$ (式中、Pはポリマー鎖であり、Mは周期律表の第ⅠA族又は第ⅡA族の金属である。)を有する。好ましくは、この金属はマグネシウム、リチウム又はナトリウムであり；更に好ましくはナトリウム又はリチウムである。

炭化水素中で適宜行われる。テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、石油エーテル等を用いることができる。(テトラヒドロフランのような反応媒体がこの方法において用いられる物質と反応する傾向がある際は、この方法を低温で実施することにより、かかる望ましくない副反応がある場合には最小にすることができる。従って、テトラヒドロフランを反応媒体として用いる場合には約-78℃の低い反応温度を使用するかもしれない。)

本発明に用いられるこのタイプのリビングポリマーの製造に関する更なる詳細は先行技術、例えば、米国特許第3,956,419号；第4,371,670号；第4,379,891号；第4,408,017号；及び第4,618,650号において得られる。これらの特許内のリビングポリマー及びそれらの生成についての記載を、十分に述べられているかのように、本明細書内に引用することによって包含させている。

本発明方法は任意の分子量を有するリビングポリマーに応用することができる。しかしながら、前駆体の分子量が増加するにつれて、より長時間及び/又はより高温が必要となる。縮合物の分子量は縮合の動力学に影響するが、明確に規定された星形ポリマーの生成は分子量には左右されない。便宜上、金属末端化ポリマー $\text{P}-\text{M}$ 又は $\text{M}-\text{P}-\text{M}$ は約500~約1,000,000、更に好ましくは約1,000~約100,000の範囲の分子量を有するポリマー鎖を有することが好ましい。

製造後、リビングポリマーは、上記したように、式：



金属末端化ポリマーを生成するために用いられる金属触媒は有機金属化合物、例えば、 $\text{R}-\text{Li}$ (式中、Rは炭素数2~8個の低級アルキル基、例えばブチルリチウムである)であってよい。ナトリウム誘導体、例えば、 α -メチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、ナフタレン等のナトリウム塩もまた触媒として用いることができる。一般に、オレフィン各100g当り 10^{-1} ~ 10^{-4} モルの触媒が用いられる。

炭素-炭素二重結合を含有する多くの不飽和モノマーを金属触媒を用いて重合してリビングポリマーを生成することができる。これらのものとしては、共役及び非共役ジエン類並びにビニル置換芳香族化合物が挙げられる。いくつかの例示的な、しかし非限定的例である有用なジエンとしては約18個までの炭素を有する共役ジエン、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-オクタデセン等が挙げられる。例示的な、しかし非限定的な例としてのビニル置換アリールモノマーとしてはスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-デシルスチレン、 α -メチルスチレン、2-ビニルナフタレン及び他の、約18個までの炭素原子を有するビニル置換芳香族が挙げられる。

本発明において中間体として用いられるリビングポリマーはホモポリマー、コポリマー又はブロックコポリマーであってよいことは当業者により理解されるであろう。

リビング重合は約-85℃~約120℃の温度で適宜行われる。この重合は、また触媒と反応しない液体エーテル又は脂肪族

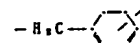
を有するハロ(アルコキシ)シランで末端キャッピングする。これらの末端キャッピング剤を用いる機能化効率は、末端基濃度が極めて低くても分光学的手段及び化学的手段により追跡することができる。

末端キャッピング反応は、そこで金属末端化ポリマーが生成される反応媒体中で行うことができる。反応温度は限定的ではない。テトラヒドロフラン中では-78℃で、及びシクロヘキサン中では60℃でこの反応は行われてきた。これらの温度より高温及び低温、例えば、約-85℃~約100℃でも望ましい場合には用いることができる。

末端キャッピング反応は好ましくは過剰の(10~100モル%又はそれ以上)末端キャッピング剤を用いて行う。しかしながら、過剰に用いなければならない訳ではない；望ましいならば、正確に化学量論量を用いることができる。

末端キャッピング剤の例はトリエトキシシクロロシラン及び γ -クロロメチルフェニルトリメトキシシランである。かかる末端キャッピング剤はポリマーアニオンの不活性化に適切な親電子的部位を有する。

上記式中の α が1と等しい場合、EはハロゲンXを活性化してそれを金属末端化ポリマー中の金属カチオンと反応可能にする基である。好ましい末端キャッピング基はベンジル基：



を含んでなる。ハロゲンは $-\text{CH}_3$ 、一基(α 炭素)中の炭素と結合する。置換は、反応において妨害しない基で更に置換され

特表平3-504026(7)

てもよい。末端キャッピング剤においては、上記ベンジルタイプ基は、~~部~~（直接又はアルキレンブリッジを介して）示した結合線を介して-Si(OR)₃に結合する。 α 炭素は、Si(OR)₃部分もしくはブリッジ基に対してオルソ、メタ又はパラであってよい。他の置換基、例えば、メチル、エチル及びn-ヘキシルにより例示される低級アルキル基は環に結合してもよい。

本発明において有用な末端キャッピング剤の例は、o-（クロロメチルフェニル）トリメトキシシラン、p-（クロロメチルフェニル）トリメトキシシラン、これらの化合物のトリエトキシ、トリプロポキシ及びトリ-n-ブトキシ類縁物、o-（ブromoメチルフェニル）トリメトキシシラン、p-（ブromoメチルフェニル）トリメトキシシラン、1-トリメトキシシリル-2-（p, m-クロロメチル）フェニルエタン並びにこれらの化合物のフルオロ及びヨード類縁体である。環に結合したメチル、エチル及びn-ヘキシルのようなアルキル基を含有する化合物もまた有用である。末端キャッピング剤は化合物の混合物であってもよい；例えば、90%のp-（クロロメチルフェニル）トリメトキシシラン及び10重量%のo-（クロロメチルフェニル）トリメトキシシランのような異性体の混合物であってよい。

多くの場合、末端キャッピング剤及び金属末端化ポリマーの反応は定量的又は実質的に定量的である。このことは、本発明の縮合ポリマー中への次の取り込みの効率を最大にする。金属末端化ポリマー及び上記末端キャッピング剤を反応させ

タン中に25%溶液として入手可能であり、注射器技法を用いて移した。この試薬は炭化水素モノマーから空気及び水を除去する。D-B-Mをモノマーに室温で、安定な淡黄色が持続するまで滴加した。この色は不飽和部位とD-B-Mの錯体形成に関連したものであることが信じられている。代表的には、スチレン60mLにはジブチルマグネシウム4~5mLを要する。両基収率は定量的であった。

s-ブチルリチウム（s-BuLi）はF-M CのLithco Divisionからヘキサン中の1.31M溶液として得られた。この溶液の濃度はGilliesの“二重滴定”技法及びポリスチレンの単独重合により測定された。一般に開始剤は受け取った状態のまま使用しかつ-25℃で数ヶ月有意の腐蝕なしに保存された。

ナトリウム/ナフタレンアニオンが二機能性開始剤として用いられた。ナフタレン（シンチレーショングレード、Aldrich）を開始剤調製の直前に30℃で昇華させた。ナトリウム（Aldrich）は混ぜものを含まないチャンクとして得られ受け取った状態のまま用いた。テトラヒドロフラン（THF）を反応直前に窒素下でナトリウム/ベンゾフェノンから蒸留した。約1.5gのナトリウムを窒素を吹き込みながら Schlenk 容器中で細かくスライスした。当量重量の昇華ナフタレンをこのナトリウム金属に添加した。Schlenk容器を銅線で固定されたゴム製隔膜で蓋をしかつ正の窒素圧を維持した。テトラヒドロフラン（50mL）を注射器を経由してナトリウム/ナフタレンに室温で添加したところ直ちに緑色が現れた。この緑色ラジカルアニオンの生成を示すものである。反応を18時

ることにより製造される機能化ポリマーは、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、アクリロニトリル、N-メチルピロリドン、スルホラン、ジメチルスルホキシド等のような物質に溶解性である。

かかる溶液を、機能化ポリマーを加水分解し次いで縮合させるために過剰の水（珪素に比較して）と混合する。

加水分解/縮合反応は酸性触媒、例えば、酢酸又は塩酸の存在下で行うのが好ましい。他の揮発性酸を用いることができる。酸は、溶液に添加される水又は末端キャッピング化ポリマーの分散物と混合することができる。例えば、触媒は0.15NのHClとして添加してもよい。1.0NのNH₄OHのような触媒もまた用いることができる。

加水分解/縮合反応は一般に先行技術に従って行われる。従って、Scholze等の米国特許出願第4,238,590号（第4欄第30行~第5欄第29行）に述べられている範囲内の条件を用いて達成してもよい。Scholze特許のこの部分は、十分に述べられているかのように、引用することにより本明細書中に包含されている。

実 験

材料及び精製

スチレン（Aldrich）及びイソブレン（Aldrich）を微粉砕した水素化カルシウム上で1~2日間攪拌し次いで真空蒸留した。蒸留モノマーは更に使用するまで褐色ビン中に-25℃で窒素下で貯蔵した。重合の直前に、このモノマーをジブチルマグネシウム（DBM）から真空蒸留した。DBM（Lithco）はヘプ

間進行させ、次いで緑色溶液をカニューレを用いて、炎で乾燥したビン中にデカンテーションした。一般にこの溶液は直ちに使用した；しかしながら、ラジカルアニオンは後の使用のために-25℃で5~10日間保存した。

シクロヘキササン（Kodak、試薬グレード）を濃硫酸の存在下で5~10日間攪拌して不飽和不純物を除去した。シクロヘキサンを硫酸からデカンテーションして次いでナトリウム分散物上で数日間攪拌した。使用直前にアルゴン雰囲気下でナトリウム分散物から溶液を蒸留した。テトラヒドロフラン（Baker、HPLCグレード）を重合直前にアルゴン下で紫色のナトリウム/ベンゾフェノンケチルから蒸留した。

p-（クロロメチルフェニル）トリメトキシシラン（CHPTMS）（Petrarch）及びトリエトキシシクロロシラン（TECS）（Petrarch）の使用直前に真空蒸留した。

重 合

すべてのガラス器具を厳密に洗浄し次いで炉中120℃で24時間乾燥した。反応器は磁気攪拌及びゴム製隔膜を備えた、250mLの1口丸底フラスコであった。隔膜は、超純度窒素の正の圧力が保持されるように、銅線で所定位置に固定した。反応器を熱いうちに組立て続いて窒素を吹き込みながら火炎で熱した。フラスコが冷却した後、重合溶液（テトラヒドロフラン）を反応器に両端針（カニューレ）を経由して添加した。反応器を-78℃の浴に浸して熱平衡に達させた。精製スチレンモノマーを反応器中に注射器で入れた。計算量の開始剤を反応器中に手早く注射器を用いて注入したところ直

特表平3-504026(8)

に橙色ポリスチレンリチウムアニオンの形成が認められた。完全な転化を確実にするために、重合を20分間進行させた。

重合もまた、開始剤として ϵ -ブチルリチウムを用いてシクロヘキサン中で行った。この場合、重合は60℃で2時間行った。反応器は、オーバーヘッド攪拌器、コンデンサー及びゴム製隔膜を備えた3ツ口丸底フラスコからなつた。すべての試薬はゴム製隔膜を介して添加した。重合の間中、窒素ブランケットを保持した。

機能化

重合が完了したところで、末端キャッピング試薬(リチウムと比べて50%モル濃度過剰)を迅速に注射器を介して注入した。橙色が完全に消えれば、ポリマーカルバニオンが完全に不活性化されたことを示す。

機能化、すなわち、末端キャッピング反応は約-85℃〜約100℃の温度で行うことができる。この範囲から幾分はずれた温度もまた用いることができる。反応圧力は約周囲圧、好ましくは約大気圧〜約10psigの範囲内であつてよい。末端キャッピング基が前述のようにベンジル基を含有する場合には、反応時間は約0.5時間のオーダーである。末端キャッピング基、例えば、 $X-Si(OR)_3$ (式中、Xはハロゲン、Rは炭素原子数1〜4個のアルキル基である)が用いられる場合は、約1.5〜約3.0時間の幾分長い反応時間が用いられる。

ポリマーの精製

機能化の後、ポリマー(3000g/モルより大きい分子量)を、<0.05%の水(滴定により測定)を含有するHPLCグレー

ドのメタノール中で沈澱させた。沈澱及び真空濾過は窒素ブランケット下で行つてトリアルコキシシリル末端基の加水分解を最小とした。

3000g/モルより少い分子量を有するポリマーは分別を回避するために沈澱しなかつた。そのような低分子量ポリスチレンはメタノールに溶解性であつた。

重合溶液を回転蒸発により除去した。すべての試料は真空中、80℃で12〜18時間乾燥した。

特性決定

末端キャッピング化(すなわち機能化)ポリマーの分子量及び分子量分布をTHF中25℃でサイズ排除クロマトグラフィ(SEC)により測定した。可変温度ウォーターズ(Waters)GPCには、5000g/モル未満の分子量については 10^3 Å、500Å及び100Åの超スチラゲルカラムを、並びにより高い分子量については 10^4 Å、 10^5 Å、 10^6 Å及び 10^7 Åの超スチラゲルカラムが備えられていた。ウォーターズ・示差屈折指数(Waters Differential Refractive Index, DRI)を用いた。ポリスチレン標準(Polymer Laboratories)を検量線の作成のために用いた。加水分解化/縮合化、一種機能性ポリマーもまた粘度測定検出器を用いてSECにより分析して絶対分子量を得かつ縮合の度合いを測定した。

1H 核磁気共鳴特性決定をGeneral ElectricのQE300 300 MHz NMR分光計を用いて行った。この測定器は超電導磁石を備えており、磁場の強さは7.05Tであつた。この分光計をNicolet 1280コンピューターにより走査し周波数分解能は

1.2Hzであつた。すべての試料はCBr₄を対照とした。

上に検討したように、「リビング」ポリスチリルリチウムの p - (クロロメチルフェニル)トリメトキシシランとの反応を第1図に示す。ポリスチリルリチウムカルバニオンと関連する橙色は末端キャッピング試薬を添加すると直ちに消失する。 1H NMR分析によればトリアルコキシシリル基が3.6 ppmで存在することが示される。ポリマー鎖の他端に位置する開始剤フラグメントの存在もまた0.6及び1.2 ppmの間で明らかである。機能性分子量を測定するために、開始剤フラグメントか又はトリアルコキシシリル基インテグレーションを繰返し単位メチレン及びメチンインテグレーションと比較した。

第1表(下記)は種々の末端キャッピング化ポリスチレン試料についての機能性分子量を示す。開始剤フラグメントに基づく分子量とトリアルコキシシリル末端基に基づく分子量の間は極めて良好に一致している。加えるに、機能性分子量は、サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)により測定した数平均分子量とよく匹敵する。これらの観察は、効率のよいしかも定量的な末端キャッピング反応を実証するものである。分子量分布もまたかなり狭く(1.10〜1.20)、明確に規定された重合及び効率のよい機能化反応を示している。非常に狭い(<1.1)多分散性の低分子量ポリマーの製造は、極性溶媒中においては開始及び生長の速度が匹敵するものなので困難である。

第1表

p - (クロロメチルフェニル)トリメトキシシラン
末端化ポリスチレンポリマーについての分子量測定
試料^a M_n (GPC)^b M_n (NMR)^c M_w (NMR)^d M_w/M_n

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|------|
| -Si(OC ₂ H ₅) ₃ | | | | |
| 7202-35 | 3,900 | 3,000 | 3,100 | 1.19 |
| 7202-44B | 3,100 | 2,700 | 2,700 | 1.13 |
| 7202-97C | 3,900 | 3,500 | 3,500 | 1.22 |

^a 重合条件: THF, -78℃, ϵ -ブチルリチウム

^b ポリスチレン標準、THF, 25℃ DRI検出器

^c 開始剤フラグメント(ϵ -ブチル)に対する繰返し単位の共鳴比

^d Si(OR)₃に対する繰返し単位比

^e ^{29}Si のスペクトルはBruker AM-500測定器を用いて99.32MHzで得た。すべての試料はテトラメチルシラン(TMS)を対照とした。クロミウムアセチルアセトネート(Cr(AcAc)₃)を約0.015Mで添加して、珪素-29スペクトルについての縦方向の緩和時間(T₁)を減少させた。珪素-29スペクトルは、負の核オーバーハウザー(Overhauser)効果を抑制するために逆ゲートのデカップリング(inverse-gated decoupling)(捕捉時オン及び緩和遅延時オフでのデカップラー)を用いて得られた。緩和剤及びデカップリング・シーケンスは定量測定を容易にした。

末端キャッピング化された、加水分解化/縮合化ポリマーのガラス転移温度はパーキン・エルマー(Perkin Elmer)示差

走査熱量計(DSC) システム2を用いて測定した。第1の走査物を1分間に20℃で200℃まで加熱してそして急冷した。ガラス転移は1分間に20℃での第2の走査物について測定した。

中性子活性化分析(NAA) もまたポリマー中に珪素及び酸素の両者が存在することを立証するために利用して、機能性分子量を算出した。機能性分子量は炭素パーセントと珪素又は酸素パーセントを比較することにより得られた。第2表は2つの試料についてNMR及びNAAの両者により測定した機能性分子量を列挙している。別々の分析間で極めて良好に一致している。

第2表

CMPTMS末端化ポリ**スチレン**ポリマーについての
中性子活性化分析(NAA) による分子量測定

| 試料* | $M_n(NMR)^a$ | $M_n(NMR)^a$ | $M_n(Si)$ | $M_n(O)$ |
|-------------------------------------|--------------|--------------|-----------|----------|
| -Si(OCH ₃) ₂ | | | | |
| 7202-44B | 2,700 | 2,700 | 2,600 | 2,700 |
| 7202-35 | 3,000 | 3,100 | 3,100 | 3,300 |

* M_n (理論値) = 2,800 g / モル

* 開始剤フラグメント (s-ブチル) に基づいて

* Si(OR)₂ に基づいて

²⁹Si NMRは末端キャッピングポリマーの特性決定のための敏感な技法である。ほとんどの場合、トリメトキシシリル基と関連する共鳴は約-54ppmにおいて観察されるだけである。しかしながら、沈澱中又は空気中のいずれかの末端基の加水分解及び縮合は少量の二量体生成を生じさせることが多い。

溶液を真空中で乾燥してフィルムにした後、試料を真空中で種々の条件で加熱した。トリメトキシシリル基、分子量、機能性及びそれに続く熱処理のような要因について取扱った。

第4表には、加水分解及び縮合の際の、機能化ポリスチレンポリマーのガラス転移温度(T_g)の変化が記載されている。

第4表

機能化ポリスチレンポリマーのガラス転移温度への、
加水分解及び縮合の影響

| 試料* | 末端基 | 条件 | 機能性 | T _g (℃)* | ΔCp* |
|--------|--|------|-----|---------------------|------|
| 44BB | Si(OCH ₃) ₂ | | 1 | 72 | 0.27 |
| 44BA | | ACID | 1 | 84 | 0.18 |
| 97CB | Si(OCH ₃) ₂ | | 1 | 78 | 0.30 |
| 97CA | | ACID | 1 | 89 | 0.21 |
| 73CB | Si(OCH ₂ CH ₃) ₂ | | 1 | 84 | 0.22 |
| 73CA | | ACID | 1 | 83 | 0.22 |
| 112BB | Si(OCH ₃) ₂ | | 2 | 96 | 0.30 |
| 112BA | | ACID | 2 | 101 | 0.28 |
| NBS PS | H | | 0 | 102 | 0.31 |

* 室温でTHF中での反応

* 加熱速度: 20℃ / 分、窒素

第1走査: 25℃から200℃へ; 第2走査に基づいて測定されたT_g

* J / g · K

各場合に、試料はDSC分析に先立って、真空中75℃で3時間乾燥した。T_gは第2走査に基づいて測定した。第1走

査物Si-O-Si共鳴は約-65ppmに現れる。²⁹Si NMRもまた機能化の際にメトキシ基の置換がおこらないことを確認する。

同様の機能化ポリマーが、機能化剤としてトリエトキシクロロシランを用いて得られた。このような物質の分子量測定を第3表に示す。

第3表

トリエトキシクロロシラン(TECS)末端化ポリ
スチレンポリマーについての分子量測定

| 試料* | $M_n(GPC)^a$ | $M_n(NMR)^a$ | $M_n(NMR)^a$ | M_w/M_n |
|---|--------------|--------------|--------------|-----------|
| -Si(OCH ₂ CH ₃) ₂ | | | | |
| 7202-73B | 4,300 | 4,000 | 4,000 | 1.15 |
| 7202-73D | 3,500 | 3,400 | 3,000 | 1.13 |
| 7202-63A | 4,600 | 4,000 | 4,000 | 1.11 |

* 重合条件: THF, -78℃, s-ブチルリチウム

* ポリスチレン標準, THF, 25℃, DRI検出器

* 開始剤フラグメント (s-ブチル) に対する繰返し単位の共鳴比

* Si(OR)₂ に対する繰返し単位の共鳴比

加水分解及び縮合

このポリマーをテトラヒドロフラン(15~18%固体)に溶解し、珪素に比べて4:1のモル濃度比の水(ポリマーの繰返し単位の分子量に基づいて)を0.15NのHCl溶液として添加した。この溶液を室温で4日間徐々に蒸発させた。得られたフィルムを真空中で種々の条件で乾燥した。

査物は200℃まで加熱して次いで急冷した;これにより残留THF及び水が確実に除去された。酸及び水で処理されなかった試料は、試料名の最後の文字としてB(Blank, 空試験)を付けた。試料が酸及び水で加水分解/縮合されたならば、その時は試料名の最終文字としてA(Acid, 酸)を付けた。試料44B(2800g/モル)及び97B(5000g/モル)は両者共、その一端をトリメトキシシリル基で末端化されていた。試料112B(26,000g/モル)は、両端がトリメトキシシリル基で末端化された。試料73C(5000g/モル)はその一端がトリエトキシシリル基で末端化されていた。

すべての場合、トリメトキシシリル末端化ポリマーのT_g(ガラス転移温度)は加水分解及び縮合の際上昇した;しかしながら、トリエトキシシリル末端化オリゴマーのT_gは同条件下で上昇しなかった。このことはトリエトキシシリル基は同条件下でトリメトキシシリル基より反応性が低く従って縮合は更に激しい条件を用いなければおこらないことを暗示するものである。T_gの上昇はポリスチレンの分子量の増加に関連する;しかしながらSiO₂連結の存在もまたT_gの上昇に寄与するかもしれない。

加水分解/縮合化トリメトキシシリル末端化ポリスチレンポリマーの溶解度特性は特に興味深い。一機能的に末端化されたポリマーを加水分解及び縮合させた後、フィルムはテトラヒドロフランに依然として溶解可能である。この特性は、分光的技法及びゲル透過クロマトグラフィー技法による反応生成物の特性決定を容易にする。二機能性ポリマーは加水分解

及び縮合後不溶性になった。このフィルムはテトラヒドロフランに膨潤するだけであろう。

一機能性縮合物の溶解度により加水分解反応及び縮合反応の特性決定を容易にすることが可能となる。このことは二機能性（テレケリック、telechelic）縮合物については非常に困難である。

粘度検出器を備えたサイズ排除クロマトグラフィが、加水分解及び縮合後の絶対分子量の変化を測定するのに利用された。第3図は、未反応のトリメトキシシリル末端化前駆体（実線）及び75℃で3時間加熱後の加水分解／縮合の生成物（点線）のクロマトグラムを示す。著しい特徴は縮合物の分子量分布が狭いことである。縮合物の重量平均分子量は、前駆体の分子量の約4倍である。このことは、明確に規定された4分枝を有する巨大分子、スターポリマーもしくは星形ポリマーがこれらの条件下で効率よく形成されたことを暗示するものである；しかしながら、処理条件が縮合物の大きさを規定する。縮合物のクロマトグラム中に認められる程の未縮合前駆体が存在しないことは末端キャッピング反応が極めて効率的であることを暗示するものである。このタイプの挙動は、種々の分子量を有する種々のトリメトキシシリル末端化前駆体について再現的に観察された。しかしながら、分子量が増加するにつれて、固体状態で縮合を促進するために、フィルムは一般にT_g（ポリスチレンについて120℃）より高い温度で3～5日間加熱した。トリメトキシシリル末端化ポリスチレンポリマーの加水分解及び縮合は、同様の縮合挙動を

示した。

加水分解及び縮合の際の分子量の増加はまた固有粘度測定によっても確認された。第5表は、異なる前駆体重量平均分子量を有する2つの試料及び対応する縮合物を示す。両方の前駆体は、前述したように、CNPTMSで定量的に一機能化され、縮合され、次いで固体状態で3時間75℃で熱処理されたアニオン性リビングポリ（スチレニル）ポリマーである。各場合、縮合物の固有粘度は前駆体の固有粘度より高かった。この観察は、ゲル透過クロマトグラフィ（GPC）により測定した重量平均分子量の増加と一致した。

第5表

| 試料 | M _w | (n) | a | log K |
|-----|----------------|-------|-------|--------|
| 前駆体 | 5000 | 0.062 | 0.640 | -3.53 |
| 縮合物 | 20200 | 0.092 | 0.604 | -3.60 |
| 前駆体 | 2800 | 0.047 | 0.660 | -3.509 |
| 縮合物 | 17600 | 0.070 | 0.608 | -3.699 |

得られた縮合物の固有粘度（n）は、等価の分子量を有する対応する線状ポリマーについての粘度より低かった。縮合物の粘度の、線状ポリマーの粘度に対する比をaと定義し、1以下の値は巨大分子が枝状の幾何学的形状を有することを示す。この値はジム等式（Zimm Equation）に代入されて枝の数が決定された（Zimm f）。加えるに、縮合体の分子量（GPC）を前駆体の分子量（GPC）と比較して枝の数を決定した。第6表は第5表に示した縮合物についての結果を示す。

第6表

| 縮合物 M _w | G | Zimm f | GPC f |
|--------------------|-------|--------|-------|
| 20,200 | 0.628 | 4 | 4 |
| 17,600 | 0.528 | 5 | 6.3 |

第5表に与えられた値はマーカー-ローインク関係式（Mark-Houwink relationship）から誘導される。“a”の値が減少するものまた枝状構造を示すものである。縮合反応はポリマー鎖末端においてのみおこるので、枝状縮合物はスター（すなわち星形）ポリマーであるように見える。

上述したように、前駆体の分子量は、固体状態における縮合反応の動力学を変化させる。第7表は前駆体の分子量の、縮合体分子量への影響について記載する。各場合において、縮合物は70℃で3時間真空乾燥した。縮合すると固有粘度もまた上昇する。GPCの機能性（f）もまた各縮合物について示す。前駆体の分子量値を“f”の値と比較することにより、前駆体の分子量が増加するにつれ、同様の処理条件において生長はより困難になることは明らかである。この影響は、処理温度に対する前駆体及び縮合物のガラス転移温度の作用として信じられている。

第7表

| 前駆体 M _w | 前駆体 (n) | 縮合物 M _w | 縮合物 (n) | f |
|--------------------|---------|--------------------|---------|-----|
| 2,800 | 0.047 | 17,600 | 0.070 | 6.2 |
| 5,000 | 0.062 | 20,200 | 0.092 | 4.0 |
| 12,200 | 0.115 | 45,700 | 0.177 | 3.7 |
| 35,300 | 0.219 | 95,300 | 0.311 | 2.7 |

第8表は、一機能性縮合生成物の分子量への処理条件の影響について記載している。本発明方法の各工程で、縮合物は、THFのような普通の有機溶媒に容易に溶解し従ってGPC分析がしやすい。縮合物の生長は徐々に減少し、一定の機能性が最終的に得られる。第8表に記載した試料について、分枝の最終数は6.1である。

第8表

| 試料条件 | M _w | M _w /M _a | (n) | f |
|---------------------------|----------------|--------------------------------|-------|-----|
| 前駆体 | 35,300 | 1.14 | 0.219 | 1 |
| 25℃で乾燥したキャストフィルム | 87,500 | 1.33 | 0.315 | 2.5 |
| 上記及び75℃で3時間加熱したキャストフィルム | 95,300 | 1.33 | 0.311 | 2.7 |
| 上記及び120℃で19時間加熱したキャストフィルム | 163,000 | 1.44 | 0.371 | 4.6 |
| 上記及び120℃で72時間加熱したキャストフィルム | 214,000 | 1.44 | 0.375 | 6.1 |

上表において、第1欄の第3段の用語“上記及び75℃で3時間加熱したキャストフィルム”とは、25℃で乾燥したキャストフィルム（第1欄の第2段）を更に3時間75℃で加熱したことを意味する。その後フィルムは次に19時間120℃で加熱され（第4段）そして次に更に72時間120℃で加熱された（第5段）。表中に報告された分子量、固有粘度及び機能性のデータは、本発明の工程順の方法における各時点で、示されたように確認された。

トリメトキシシリルと比較して、トリエトキシシリルの機能性の反応性が低いために、同様の縮合生成物を得るために

は、高温でのより長時間の加水分解時間（5～10日）が必要である。

一機能性縮合物を溶液状態で²⁹Si NMRより分析した。第2図のスペクトルは、2種類のタイプの珪素（60：40）が枝状分子中に存在することを暗示するものである。化学シフトは60%のT₁及び40%のT₂と一致する。このスペクトルは、同様のやり方で処理した2つの異なる分子量の前駆体（2800及び5000g/モル）についてのものと同じであった。この分析は、急速な平衡がおこらないならば、縮合物は単一の環状種ではないことを暗示する。その結果、この縮合物は単純に、側鎖にポリスチレン枝を有する線状の珪素-酸素主鎖からなるものと信じられる。

上述したように、二機能性縮合物は不溶性で従ってSEC分析がしやすくない。

アーム数は120℃での処理時間を長くすることにより大幅に増加した。第9表は種々の前駆体（アーム）の分子量及び120℃で240時間の処理後の縮合物の分子量を示す。先に述べたように、前駆体の分子量は縮合の動力学を制御し、そして低分子量の前駆体は一般により多く枝分れた生成物を導く。実際、2100g/モルの前駆体及び3900g/モルの前駆体はそれぞれ17.0及び15.6のアームを有するスターポリマーを生ずる結果となった。縮合生成物の分子量分布は、前述したように比較的狭いまま（1.15～1.70）であることに注目することが重要である。再びアーム数を、GDCにより測定した縮合物のピーク分子量を、前駆体の数平均分子量で割ること

により評価した。縮合物は結局は分子量の増加が止まり、そして平衡に達したアーム数が得られた。正確なアーム数は処理条件の関数であり、様々な枝状縮合物が本発明を通じて単離された。当業者は溶液状態又は固体状態の処理条件を変えて、種々の縮合物中のアーム数を得ることができる。例えば、高温でのより長い反応時間により、より多くのアーム、例えば、20、30又はそれ以上のアームを有する生成物を製造することができる。

第9表

120℃ / 240時間でのスター生長に対する

前駆体の分子量の影響

| 前 駆 体 | 縮 合 物 | アーム数 |
|--------|---------|------|
| 2,100 | 35,100 | 17.0 |
| 3,700 | 56,600 | 15.5 |
| 8,400 | 84,200 | 10.0 |
| 49,800 | 137,000 | 2.7 |

本発明の方法、生成物及び利用についての上の詳細な記載について精通している当業者は、添付の請求の範囲の範囲及び内容から離脱することなく多くの代替及び変更を行うことができる。

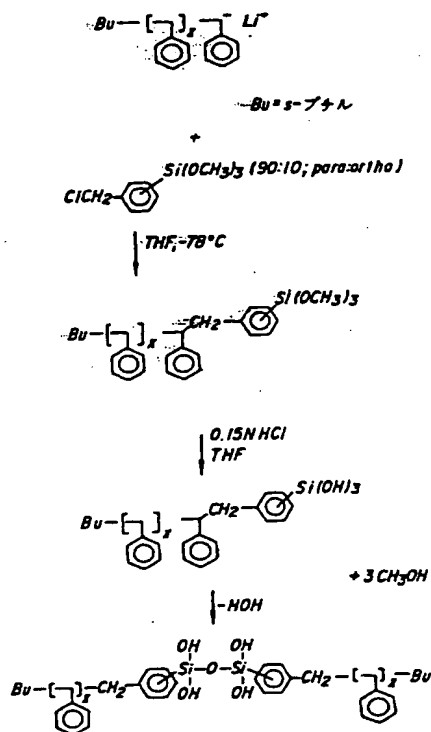


FIG. 1

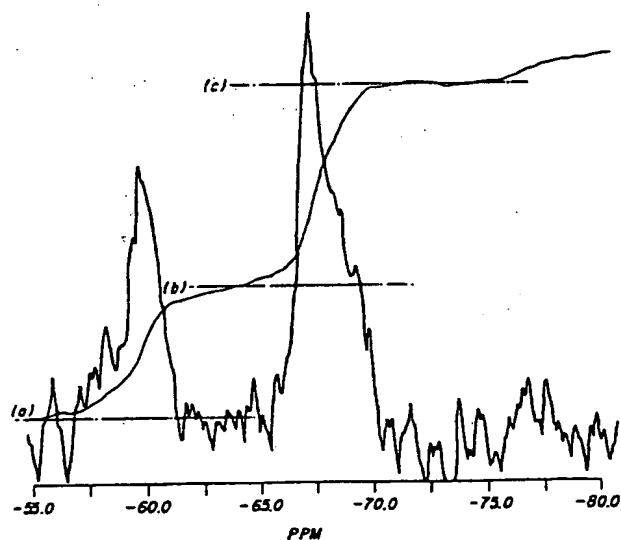


FIG. 2

FIG. 3

PCT/US-90/00760

[illegible]

International Application No. PCT/US 90/00760

| 11. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | IDENTIFIED FROM THE SECOND SHEET | |
|---|--|----------------------------------|--|
| Category | Classification of Document, with indication, where appropriate, of the document page(s) | Reference to Class No. | |
| A | Dialog Information-Services, File 351, World Patent Index 81-90, Dialog accession no. 88-240166/34, Japan synthetic rubber: "Silane cpd.-modified rubber like polymer afr. - by reacting active terminal of living polymer with haloalkary-silane deriv.", JP 63175001, A, 860719, 8834 (Basic) | 1-5, 10 | |
| A | Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-90, Dialog accession no. 87-339249/48, Agency of Ind Sci Tech et al.: "Styrene copolymer resist with narrow mol. wt. distribution - contg. p-methyl-methyl-p-methyl and p-methyl-styrene units, giving good resistance to dry etching etc.", JP 62245245, A, 871026, 8748 (Basic) | 1,5, 10 | |
| A | Chemical Abstracts, volume 72, no. 1-70-1900, (Columbus: Univ. US), see abstracts 684958, & US, 4-3481015 (Corning Corp.)-4969 | 1,10, 15 | |
| A | EP, A2, 0067468 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 22 December 1982, see abstract | 1 | |
| A | US, A, 3680954 (KAWLE ET AL) 29 April 1975, see abstract: claims 1-7 | 1 | |

國際調查報告

PCT/US 90/00760

\$A 34600

This report shows the current security information relating to the person mentioned above in the information system of the International Security Index. The information was as contained in the International Security Index (ISI) file as of 07/05/90. The International Security Index is an on-line source for international security information and security grades for the purpose of information.

| Person identification used in research report | Personnel date | Personnel information | Personnel date |
|--|-------------------|---|--|
| EP-A2- 0067468 | 22/12/82 | AU-B- 548219 AU-D- 8484882 CA-A- 1185393 JP-A- 57212295 US-A- 4375851 | 25/11/85 23/12/82 09/04/85 27/12/82 12/04/83 |
| US-A- 3880954 | 25/04/75 | NONE | |

For more details please refer to the International Security Index (ISI) file as of 07/05/90.
END PAGE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.